

536, 665

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

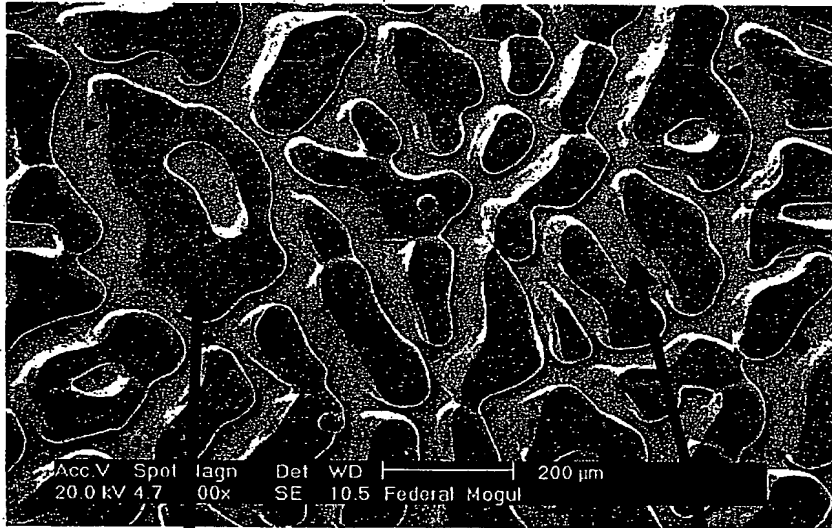
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050960 A1

- | | | |
|---|-------------------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :
11/38, 3/10 | C25D 3/04, | (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FEDERAL-MOGUL BURSCHIED GMBH
[DE/DE]; Bürgermeister-schmidt-Strasse 17, 51399 Burscheid (DE). |
| (21) Internationales Aktenzeichen: | PCT/EP2003/010425 | |
| (22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2003 (18.09.2003) | | (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINDE, Rudolf
[DE/DE]; Hasenpfad 51, 42929 Wermelskirchen (DE).
DÜRDOTH, Stefan [DE/DE]; Dierath 20, 51399 Burscheid (DE). |
| (25) Einreichungssprache: | Deutsch | |
| (26) Veröffentlichungssprache: | Deutsch | |
| (30) Angaben zur Priorität:
102 55 853.1 29. November 2002 (29.11.2002) DE | | (74) Anwälte: STÖRLE, Christian usw.; Geyer, Fehners & Partner, Perhamerstrasse 31, 80687 München (DE). |

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCTION OF STRUCTURED HARD CHROME LAYERS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG STRUKTURIERTER HARTCHROMSCHICHTEN



A Hervorstehender
Bereich

B Zurückliegender
Bereich

A...PROJECTING REGION
B...RECESSED REGION

(b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure; (c) 1 g/l

(57) Abstract: A method for the production of a structured hard chrome layer is disclosed, whereby chrome is deposited on a workpiece from an electrolyte comprising: (a) Cr(VI) compounds in an amount corresponding to 50 g/l to 600 g/l of chromic acid anhydride, (b) 0,5 g/l to 10 g/l of sulphuric acid, (c) 1 g/l to 20 g/l of aliphatic sulphonic acids with 1 to 6 carbon atoms and (d) 10 g/l to 200 g/l of at least one compound forming a dense cathode film, selected from ammonium, alkali and earth alkali molybdates, ammonium, alkali and earth alkali vanadates and ammonium, alkali and earth alkali zirconates. The invention further relates to a structured hard chrome layer, obtained by said method and an electrolyte for carrying out the method.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht beschrieben, wobei Chrom aus einem Elektrolyt auf ein Werkstück abgeschieden wird, der enthält: (a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/050960 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und (d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdalkalizirkonat. Ferner betrifft die Anmeldung eine nach diesem Verfahren erhältliche strukturierte Hartchromschicht und einen Elektrolyt zur Durchführung des Verfahrens.

5

10

Federal-Mogul Burscheid GmbH
Bürgermeister-Schmidt-Straße 17
D-51399 Burscheid

15

Herstellung strukturierter Hartchromschichten

20

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht auf einem Werkstück, dadurch erhältliche strukturierte Hartchromschichten und einen Elektrolyt zur Durchführung des Verfahrens.

25

Elektrochemisch bzw. galvanisch abgeschiedene Chromschichten gelten seit vielen Jahren als Stand der Technik bei funktionellen und dekorativen Einsatzgebieten und Anwendungen zur Beschichtung von elektrisch leitenden und nicht leitenden Werkstücken.

30

Der Einsatz strukturierter elektrochemisch erzeugter Hartchromschichten hat in den vergangenen Jahren und gerade in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Vor allem der Einsatz funktioneller Strukturen zeigt einen starken Aufwärtstrend. Typische Anwendungen finden sich bei der Beschichtung von Druckwalzen zu deren besseren Benetzung mit Farbe, bei Walzen zum Prägen von Blechen, zur Verbesserung des Tiefziehprozesses für die Autoindustrie und auch beim Lagern zum Schutz vor Verschleiß und der Verminderung von Reibung.

35

Die nach dem Stand der Technik eingesetzten strukturierten Schichten weisen jedoch alle einen ausgeprägten kugeligen Schichtaufbau auf. Die Größe der Kugelformen schwankt zwischen weniger als 1 μm und mehreren μm . Der Bedeckungsgrad bzw. die Dichte des sphärischen Schichtaufbaus ist je nach Verfahren mehr oder weniger variierbar.

40

So werden strukturierte Chromschichten nach DE 33 077 48 A1, DE 42 11 881 A1 und DE 43 34 122 A1 durch Variation der elektrischen Gleichströme erzeugt, wobei der Aufbau der Strukturen durch Variation von Stromrampen- und Stromimpulshöhen beeinflusst werden.

Nach DE 44 32 512 A1 werden ebenfalls sphärische Strukturen erzeugt. Hier werden deren Wachstum jedoch über die Zugabe von Salzen der Elemente Selen oder Tellur zum Verchromungselektrolyten ermöglicht.

- 5 Nach DE 19828545 C1 hat die Zugabe von 2-Hydroxyethansulfonationen zum Elektrolyten in Kombination mit dessen Temperaturvariation und der Variation des angelegten elektrischen Gleichstroms ebenfalls kugelige Strukturen zur Folge.

- 10 Alle diese aufgeführten strukturierten Chrombeschichtungen besitzen jedoch die gleiche, mehr oder weniger stark ausgeprägte kugelige Charakteristik, die nicht für alle Anwendungen geeignet ist. Die Schichten sind zum Teil ungleichmäßig ausgebildet und der Prozeß zu deren Abscheidung unterliegt einigen nicht sicher zu kontrollierenden Mechanismen.

- 15 Aus der WO 02/38835 A1 ist ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen bekannt, wobei eine Chromlegierung aus einem Elektrolyten abgeschieden wird, der wenigstens Chromsäure, Schwefelsäure, ein Isopolyanionen ausbildendes Metall, eine kurzkettige aliphatische Sulfonsäure, deren Salz und/oder deren Halogenderivat und Fluoride enthält. Die Ausbildung einer strukturierten Hartchromschicht wird in diesem Stand der Technik nicht erwähnt.

- 20 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht bereitzustellen, das nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweist.

- 25 Erfindungsgemäß wird dies durch ein Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht erreicht, wobei Chrom aus einem Elektrolyt auf einem Werkstück abgeschieden wird, der enthält:

- 30 (a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;

(b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure;

(c) 1 g/l bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

- 35 (d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einen einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdalkalizirkonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bestens geeignet, um zur Herstellung strukturierter Hartchromschichten angewandt zu werden.

5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird durch eine gezielte Beeinflussung des sich bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen bildenden Kathodenfilms eine strukturierte Hartchromschicht erhalten, wobei die Schicht näpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig ausgebildet ist.

10 Löst man Salze in Wasser, so dissoziieren sie in Kationen und Anionen. Diese dissoziierten Ionen umgeben sich gleichzeitig mit einer Hydrathülle, d.h. es lagern sich Wassermoleküle (als Dipole) um die Kationen bzw. Anionen an. Während der Hydratation wird die Ladungszahl der Ionen nicht verändert. Beginnt nun ein hydratisiertes Metallion unter Stromeinfluß zu wandern, so gerät es in der Nähe der Kathode in einen Grenzbereich zwischen Elektrolyt und Kathode.

15 Dieser sogenannte Kathodenfilm befindet sich unmittelbar auf der Oberfläche des zu beschichtenden Werkstücks, da das Werkstück elektrisch negativ geschaltet ist. In dieser Phasengrenze werden die im Elektrolyten anwesenden Metallionen durch Aufnahme von Elektronen, die von der Kathode vom elektrischen Strom angeboten werden, zunächst
20 ausgerichtet. Unmittelbar auf der Werkstückoberfläche unter der Diffusionszone befindet sich eine elektrochemische Doppelschicht, auch „Helmholtzsche Doppelschicht“ genannt. Sie ist eine Bezeichnung für die etwa einige Atom- oder Molekülschichten dicke elektrisch geladene Zone an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode. Ihre Bildung ist von Ionen, Elektronen oder gerichteten Dipolmolekülen abhängig. Sie ist auf der einen Seite positiv, auf der anderen Seite
25 negativ aufgeladen und verhält sich so wie ein Plattenkondensator mit extrem niedrigem Plattenabstand. Das so entstandene Metallatom befindet sich nun auf der Werkstückoberfläche. Sein Zustand ist aber noch nicht mit dem eines Atoms im Metallinneren vergleichbar. Erst wenn eine sogenannte Wachstumsstelle vorhanden ist, ordnen sich die entstandenen Atome in das
vorhanden Metallgitter ein.

30 Üblicherweise werden die Abscheidebedingungen der Elektrolyte, wie chemische Zusammensetzung, Temperatur, Hydrodynamik und elektrischer Strom, so gewählt, daß eine gleichmäßige Bedeckung des Grundwerkstoffs mit dem abzuscheidenden Metall erfolgt. Dies bedeutet, daß der Kathodenfilm durch diese Maßnahme so beeinflusst wird, daß seine
35 Durchlässigkeit für die anwesenden Ionen so gleichmäßig wie möglich ist.

Das Element Chrom liegt in wäßriger Lösung, im Vergleich zu den meisten elektrochemisch abscheidbaren Elementen, als negativ geladenes Komplexion hauptsächlich als Hydrogendichromat in stark saurer Lösung vor.

- 5 Das Chrom besitzt in diesem Komplex die Oxidationsstufe 6. Daneben sind in Elektrolyten auch geringere Mengen an Chrom (III)-Verbindungen enthalten.

10 Elektrolysiert man eine solche wäßrige Lösung, so bildet sich auf der Kathode ein fester Film, der eine Chromabscheidung verhindert. Es entsteht lediglich Wasserstoff, der wegen seines kleinen Radius durch den festen Kathodenfilm hindurchtreten kann, nicht aber die großen Hydrogendichromationen. Erst durch den Zusatz von Fremdanionen, z.B. Sulfat und Chlorid, wird der Kathodenfilm für Chromionen durchlässig und es kommt über verschiedene Oxidationsstufen zur Abscheidung des Chroms (siehe „Chemie für die Galvanotechnik“ Leutze Verlag, 2. Auflage, 1993).

15 Durch die Zugabe mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildenden Verbindungen zum Elektrolyt wird die Bildung des Kathodenfilms so gesteuert, daß dieser durchlässig für Chromionen wird, so daß sich zunächst eine sehr dichte Sperrschicht bildet, welche dann je nach angelegter elektrischer Beschichtungsstromdichte durchschlägt und den Metallaufbau unterschiedlicher Stärke bzw. Schichtdicke entstehen läßt. Auf diese Weise werden strukturierte Chromschichten, die nöpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig ausgebildet sind, erhalten.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Chromschicht weist eine hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, hervorragende Gleiteigenschaften und Freßbeständigkeit sowie auch ein ästhetisch günstiges Aussehen auf, das kaum von einer anderen Beschichtung erreicht wird. Durch die nöpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig strukturierte Härtschicht kann sie für viele funktionelle oder auch dekorative Anwendungen eingesetzt werden. So ist beispielsweise durch die spezielle Struktur der Schicht ein besseres Aufnahmevermögen von Flüssigkeiten gewährleistet. Ferner kann der Aufbau eines Gaspolsters ermöglicht sowie eine verbesserte Verankerungsmöglichkeit für dort einzulagernde Stoffe, z.B. Kunststoffe, Farbstoffe, Metalle, Keramiken, elektronische Bauelemente, körpereigenes Gewebe als Implantatbeschichtung, erreicht werden. Des weiteren ermöglicht diese spezielle Struktur durch ihre Oberflächentopographie gezielte optische Effekte, z.B. hohes Adsorptionsvermögen für Licht- und Wärmestrahlung beim Einsatz von Solarkollektoren und auch dekorative Anwendungen im Designbereich.

Unter dem Ausdruck „Elektrolyt“ im Sinne der vorliegenden Erfindung werden wäßrige Lösungen verstanden, deren elektrische Leitfähigkeit durch elektrolytische Dissoziation in Ionen zustande kommt. Demzufolge weist der Elektrolyt neben den Komponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls weiter vorliegende Zusatzstoffe als Rest Wasser auf.

5

Die vorstehend angegebenen Mengen der Komponenten (a) bis (d) beziehen sich auf den Elektrolyt.

Als Komponente (a) wird vorzugsweise CrO_3 eingesetzt, das sich für die elektrolytische Abscheidung von Chrom als besonders günstig erwiesen hat.

10

Eine als Komponente (c) vorzugsweise eingesetzte aliphatische Sulfonsäure ist Methansulfonsäure. Diese hat sich als besonders günstig für die Ausbildung der strukturierten Hartchromschichten mit vorstehenden Eigenschaften erweisen.

15

Als Alkaliionen für die Komponente (d) können Li^+ , Na^+ und K^+ eingesetzt werden. Beispiele für Erdalkaliionen sind Mg^{2+} und Ca^{2+} . In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente (d) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das sich als besonders günstig für die Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht mit vorstehenden Eigenschaften herausgestellt hat.

20

Der vorstehend näher bezeichnete Elektrolyt ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen frei von Fluoriden. Dabei werden als Fluoride sowohl einfache als komplexe Fluoride verstanden. Liegen im Elektrolyten Fluoride vor, so wird die Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht gestört. Der Ausdruck „im wesentlichen keine Fluoride“ bedeutet demzufolge, daß soviel Fluorid im Elektrolyten tolerabel ist, daß die Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht nicht beeinflußt wird. Die Menge der Fluoride, die tolerabel sind, können vom Fachmann leicht ermittelt werden. Als günstig hat es sich erwiesen, wenn nicht mehr als 0,1 g/l im Elektrolyt vorliegt.

25

Der Elektrolyt kann weiterhin übliche Katalysatoren, die die Chromabscheidung unterstützen, wie SO_4^{2-} und/oder Cl^- enthalten. Diese können in üblichen Mengen im Elektrolyt vorliegen.

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden strukturierte Hartchromschichten, wie sie vorstehend näher beschrieben wurden, auf Werkstücken ausgebildet. Unter dem Ausdruck „Werkstück“ werden dabei Gegenstände jeglicher Art verstanden, die mit einer strukturierten Chromschicht ausgestattet werden sollen. Dabei kann es sich um metallische oder nicht metallische Gegenstände handeln. Soll auf einen nicht metallischen Gegenstand eine

35

strukturierte Hartchromschicht ausgebildet werden, so wird dieser zunächst durch Aufbringen eines dünnen Metallfilms elektrisch leitend gemacht.

5 Zur Ausbildung der strukturierten Hartchromschicht auf dem Werkstück wird dieses kathodisch geschaltet und in den Elektrolyten eingetaucht. An das Werkstück wird ein Gleichstrom, beispielsweise ein pulsierender Gleichstrom mit einer Frequenz bis 1000 Hz, angelegt. Die Temperatur für die Abscheidung des Chroms kann 45°C bis 95°C, insbesondere etwa 55°C betragen. Die Zeitdauer der Abscheidung wird in Abhängigkeit von der gewünschten Dicke der strukturierten Hartchromschicht gewählt, wobei die Schicht um so dicker wird, je länger die
10 Abscheidung erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird mit einer Stromdichte von 20 A/dm² bis 200 A/dm² gearbeitet. Dadurch werden besonders günstige Strukturen der Hartchromschicht erhalten. Je höher die Stromdichte gewählt wird, desto dichter werden die
15 hervorstehenden Bereiche der strukturierten Hartchromschicht.

Die kathodische Stromausbeute bei der Herstellung der strukturierten Hartchromschicht gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt bei 12% oder weniger. Ist die Stromausbeute höher, wird die gewünschte Strukturierung der Hartchromschicht nicht erhalten.

20

Auf das Werkstück können mehrere Schichten aufgebracht werden, wobei sich die vorstehend erwähnten strukturierten Hartchromschichten und Schichten, die aus herkömmlichen Elektrolyten gebildet werden, wechselweise aufeinander abgeschieden werden können. Beispielsweise kann auf ein Werkstück zunächst die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche strukturierte Hartchromschicht und darauf eine Schicht ausgewählt unter einer
25 herkömmlichen Chromschicht, Schwarzschrmschicht, Kupfer-, Nickel- oder Zinnschicht aufgebracht werden. Ferner kann zunächst auf dem Werkstück eine herkömmliche Chrom-, Kupfer- und/oder Nickelschicht aufgebracht werden und darauf die vorstehend näher beschriebene Hartchromschicht abgeschieden werden.

30

Direkt auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Hartchromschicht können weitere, nicht chromhaltige Beschichtungen aufgebracht werden, wie Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Keramik, Kunststoff, Festschmiermittel, Farbstoffe.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner eine strukturierte Hartchromschicht, wie sie nach dem vorstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Die strukturierten Hartchromschicht ist – im Gegensatz zu den Hartchromschichten aus dem Stand der Technik, die einen ausgeprägten kugeligen Schichtaufbau aufweisen – nöpfchenförmig und/oder labyrinthartig und/oder säulenförmig ausgebildet. Die erfindungsgemäße strukturierte Hartchromschicht weist die im Zusammenhang mit dem

5 erfindungsgemäßen Verfahren geschilderten Vorteile auf.

Die erfindungsgemäße strukturierte Hartchromschicht kann zur Beschichtung einer Vielzahl von Werkstücken eingesetzt werden, beispielsweise Kolbenringe, Zylinder, Kolben, Bolzen, Nockenwellen, Dichtungen, Verbundmaterialien, Ventile, Lager zum Schutz vor Verschleiß und

10 zur Verminderung der Reibung, Druckzylinder zur besseren Benetzung mit Farben, Prägewalzen für bessere Tiefziehprozesse für die Automobilindustrie, in der Solartechnik, für dekorative Anwendungen, in der Medizintechnik, der Mikrotechnik und der Mikroelektronik.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Elektrolyt, enthaltend

15

(a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;

(b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure;

20 (c) 1 g/l bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und

(d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdalkalizirkonat

25

zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Dieser Elektrolyt kann insbesondere zur Herstellung der vorstehend näher beschriebenen strukturierten Hartchromschichten auf Werkstücken verwendet werden.

30

Die vorliegende Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen unter Bezugnahme auf die Figuren näher erläutert, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

Die Figuren 1 bis 8 zeigen Fotografien gemäß den Hartchromschichten aus den Beispielen 1

35 bis 8.

Beispiel 1:

Ein herkömmlicher Chromelektrolyt folgender Grundzusammensetzung wurde hergestellt

Chromsäureanhydrid CrO_3 250 g/l

Schwefelsäure H_2SO_4 2.5 g/l

- 5 Ein Warenteil wird nach üblicher Vorbehandlung in den Elektrolyten eingebracht und bei 55°C mit 40 A/dm² für 30 min. beschichtet.

Das unter diesen Bedingungen beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine herkömmliche glänzende gleichmäßig ausgebildete Chromschicht auf, vgl. Fig. 1.

10

Beispiel 2:

Dem Elektrolyten nach Beispiel 1 werden zusätzlich Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 100 g/l und Methansulfonsäure 4 g/l zugesetzt. Ein Warenteil wird nach den unter Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen beschichtet. Das so beschriebene Warenteil weist nach der

15 Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. Diese Chromschicht weist auf den hervorstehenden Oberflächenbereichen (Traganteil) ein glänzendes Aussehen auf und in den Vertiefungen der Struktur ist braunfarbener Kathodenfilm bzw. Sperrschicht erhalten (Fig. 2).

Beispiel 3:

- 20 Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Es wird jedoch statt mit einer Beschichtungsstromdichte von 40 A/dm² mit 20 A/dm² gearbeitet.

Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. Der Anteil der hervorstehenden, glänzenden Oberflächenbereiche (Traganteil) ist geringer und

25 der Anteil der tiefen Bereiche ist größer im Vergleich zu der Strukturschicht aus Beispiel 2 (Fig. 3).

Beispiel 4:

- 30 Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Es wird jedoch statt mit einer Beschichtungsstromdichte von 40 A/dm² mit 60 A/dm² gearbeitet.

Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. Der Anteil der hervorstehenden, glänzenden Oberflächenbereiche (Traganteil) ist größer und

35 der Anteil der tiefen Bereiche ist geringer im Vergleich zu der Strukturschicht aus Beispiel 2 (Fig. 4).

Beispiel 5:

Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. In einer herkömmlichen Chromelektrolyten aus Beispiel 1 wird nun auf dieser strukturierten Chromschicht mit Chrom bei 55°C und 50 A/dm² für 120 min. weiterbeschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist eine erhebliche Vergrößerung der Strukturhöhe auf im Vergleich zu Beispiel 2 (Fig. 5).

Diese gradierte Schicht besitzt auf der Oberfläche metallurgische Eigenschaften wie herkömmliches Chrom und ist zusätzlich strukturiert.

Der Vorteil dieses Schichtaufbaus ist darin begründet, daß die Profilhöhe der Strukturschicht in einem weiten Bereich variiert werden kann, was durch die ausschließliche Abscheidung nach den Beispielen 2-4 durch deren geringe Schichtwachstumsgeschwindigkeit begrenzt ist.

Beispiel 6:

Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. In einem herkömmlichen Schwarzchromelektrolyten wird nun auf dieser strukturierten Chromschicht eine schwarze chromoxidhaltige Schicht abgeschieden.

Das so beschichtete Warenteil weist eine gleichmäßige, tiefschwarze Oberfläche mit sehr hohem Lichtbrechungsindex auf (Fig. 6).

Beispiel 7:

Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 2 beschichtet. Das so beschichtete Warenteil weist nach der Behandlung eine strukturierte Chromschicht auf. In einem herkömmlichen Zinnelektrolyten wird nun auf dieser strukturierten Chromschicht eine Zinnschicht abgeschieden, in ausreichender Dicke, um die Vertiefungen der Strukturchromschicht mit Zinn aufzufüllen.

Das so beschichtete Warenteil besitzt eine Oberfläche welche bei hohem Verschleißwiderstand ebenfalls sehr gute Gleiteigenschaften besitzt (Fig. 7).

Beispiel 8:

Ein Warenteil wird nach den Bedingungen aus Beispiel 1 mit einer herkömmlichen Chromschicht beschichtet.

Anschließend wird mit den Bedingungen aus Beispiel 2 auf die Chromschicht aus Beispiel 1 eine strukturierte Chromschicht aufgebracht.

Die strukturierte Chromschicht stellt eine Einlaufschicht für die herkömmliche Chromschicht dar
5 und führt je nach tribologischer Anwendung zu einer Verbesserung des Schichtsystems (Fig. 8).

5

10

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Hartchromschicht, wobei Chrom aus einem Elektrolyt auf ein Werkstück abgeschieden wird, der enthält:

20

(a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;

(b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure;

25

(c) 1 g/l bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und

(d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdkalizirkonat.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Cr(VI)-Verbindung CrO_3 ist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die aliphatische Sulfonsäure Methansulfonsäure ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist.

35

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Elektrolyt im wesentlichen keine Fluoride enthält.

40

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mit einer Stromdichte von 20 A/dm^2 bis 200 A/dm^2 gearbeitet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mit einer kathodischen Stromausbeute von 12% oder weniger gearbeitet wird.
8. Strukturierte Hartchromschicht, erhältlich nach den Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Elektrolyt, enthaltend
- (a) Cr(VI)-Verbindung in einer Menge, die 50 g/l bis 600 g/l Chromsäureanhydrid entsprechen;
- (b) 0,5 g/l bis 10 g/l Schwefelsäure;
- (c) 1 g/l bis 20 g/l aliphatische Sulfonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und
- (d) 10 g/l bis 200 g/l mindestens einer einen dichten Kathodenfilm ausbildende Verbindung ausgewählt unter Ammonium-, Alkali- und Erdalkalimolybdat, Ammonium-, Alkali- und Erdalkalivanadat und Ammonium-, Alkali- und Erdalkalizirkonat
- zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In [REDACTED] Application No
PCT/EP 03/10425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D3/04 C25D11/38 C25D3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 205 582 A (ENTHONE OMI DEUTSCHLAND GMBH) 15 May 2002 (2002-05-15) cited in the application claims 1,2,5,8,12 claim 15	1-6,8,9
A	---	7
X	US 5 196 108 A (WILMETH THOMAS S ET AL) 23 March 1993 (1993-03-23) column 4, line 24 -column 5, line 18 abstract	1-6,8,9
Y	---	7
X	DE 44 32 512 A (LPW CHEMIE GMBH) 14 March 1996 (1996-03-14) cited in the application claims 1-4,8,10	1-6,8,9
Y	abstract	7
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2004

Date of mailing of the international search report

24/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haering, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No

PCT/EP 03/10425

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HERBANSKY L ET AL.: "Electrodeposition of an antiabrasive layer on steel parts" Database accession no. 102:35412 XP002189917 abstract -& CS 214 553 B (HERBANSKY LADISLAV;KUBIK CTIRAD) 28 February 1984 (1984-02-28) the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 03/10425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1205582	A	15-05-2002	EP 1205582 A1	15-05-2002
			BR 0107473 A	19-11-2002
			CA 2396946 A1	16-05-2002
			CN 1395629 T	05-02-2003
			WO 0238835 A1	16-05-2002
			EP 1250472 A1	23-10-2002
			US 2003121794 A1	03-07-2003
<hr/>				
US 5196108	A	23-03-1993	NONE	
<hr/>				
DE 4432512	A	14-03-1996	DE 4432512 A1	14-03-1996
<hr/>				
CS 214553	B	28-02-1984	CS 214553 B1	28-02-1984
<hr/>				

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

In dieses Aktenzeichen

PCT/EP 03/10425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C25D3/04 C25D11/38 C25D3/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 205 582 A (ENTHONE OMI DEUTSCHLAND GMBH) 15. Mai 2002 (2002-05-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,5,8,12	1-6,8,9
A	Anspruch 15	7
X	US 5 196 108 A (WILMETH THOMAS S ET AL) 23. März 1993 (1993-03-23) Spalte 4, Zeile 24 -Spalte 5, Zeile 18	1-6,8,9
Y	Zusammenfassung	7
X	DE 44 32 512 A (LPW CHEMIE GMBH) 14. März 1996 (1996-03-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4,8,10	1-6,8,9
Y	Zusammenfassung	7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Haering, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HERBANSKY L ET AL.: "Electrodeposition of an antiabrasive layer on steel parts" Database accession no. 102:35412 XP002189917 Zusammenfassung - & CS 214 553 B (HERBANSKY LADISLAV; KUBIK CTIRAD) 28. Februar 1984 (1984-02-28) das ganze Dokument -----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1205582	A	15-05-2002	EP	1205582 A1	15-05-2002
			BR	0107473 A	19-11-2002
			CA	2396946 A1	16-05-2002
			CN	1395629 T	05-02-2003
			WO	0238835 A1	16-05-2002
			EP	1250472 A1	23-10-2002
			US	2003121794 A1	03-07-2003

US 5196108	A	23-03-1993	KEINE		

DE 4432512	A	14-03-1996	DE	4432512 A1	14-03-1996

CS 214553	B	28-02-1984	CS	214553 B1	28-02-1984
